

0

AN 1986:226047 CAPLUS
 DN 104:226047
 ED Entered STN: 27 Jun 1986
 TI Salt water-resistant adhesives for polyolefin-metal laminates
 IN Mukohara, Fuminori
 PA Kawasaki Steel Corp., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J003-16
 ICS B32B015-08; C08G059-50
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 60258277	A2	19851220	JP 1984-113787	19840605 <--
PRAI JP 1984-113787		19840605		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 60258277	ICM	C09J003-16
	ICS	B32B015-08; C08G059-50
	IPCI	C09J0003-16 [ICM,4]; B32B0015-08 [ICS,4]; C08G0059-50 [ICS,4]; C08G0059-00 [ICS,4,C*]
	IPCR	B32B0015-08 [I,A]; B32B0015-08 [I,C*]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-50 [I,A]

AB Adhesives giving laminates resistant to salt water and cathodic peeling contain 100 parts epoxy resin, 10-100 parts Mg compds., and amine curing agents [0.8-1.2 equivalent active H/epoxy group]. Thus, a 3.2-mm steel plate heated to 160° was coated with 30 μ mixture of bisphenol A epoxy resin (epoxy equivalent 184-194) 100, Mg₃(PO₄)₂·8H₂O 50, and an amine curing agent (amine value 317-337) 50 parts, cured at 160°, and pressed with a 480- μ polyethylene film and a 2-mm high-d. polyethylene plate at 180° for 10 min to give a product with 90° peel strength 18.3 and 14.5 kg/cm after 0 and 30 days in 3% NaCl at 80° and cathodic peel strength 3.5 mm after 30 days in 3% KCl at -1.5 V and 23°.

ST epoxy resin adhesive; amine crosslinker epoxy adhesive; adhesive salt water resistance; polyethylene lamination steel adhesive; magnesium phosphate epoxy adhesive

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (adhesives, containing magnesium compds., salt water-resistant)

IT Adhesives

(salt water-resistant, epoxy resins-amines-magnesium compns.)

IT 12597-69-2, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)
 (bonding of, to polyethylene, salt water-resistant adhesives for)

IT 9002-88-4

RL: USES (Uses)
 (bonding of, to steel, salt water-resistant adhesives for)

IT 546-93-0 547-66-0 1309-42-8 1309-48-4, uses and miscellaneous

7487-88-9, uses and miscellaneous 7757-87-1

RL: USES (Uses)
 (epoxy resin adhesives containing, salt water-resistant)

DERWENT-ACC-NO: 1986-038702

DERWENT-WEEK: 198606

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive for laminating polyolefin and metal sheet
comprises epoxy! resin, magnesium cpd. and amine
hardener

PATENT-ASSIGNEE: KAWASAKI STEEL CORP[KAWI]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0113787 (June 5, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 60258277 A	December 20, 1985	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60258277A	N/A	1984JP0113787	June 5, 1984

INT-CL (IPC): B32B015/08, C08G059/50, C09J003/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60258277A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (A) 100 pts.wt. epoxy resins, (B) 10100 pts.wt. Mg cpd. and
(C) amine hardener in mol. ratio of epoxy group/active H in amino gp. of
0.8-1.2.

The polyolefin is pref. low, intermediate or high density polyethylene,
polypropylene, poly-1-butene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-1-butene
copolymer or propylene-1-butene copolymer and modified by 0.013 wt. % unsatd.
carboxylic acid or anhydride (e.g., (meth)acrylic, maleic, citraconic or
itaconic acid or maleic or itaconic anhydride). (A) is pref. epoxy resin of
bisphenol A type having mol.wt. of 3004,000. (B) is pref. Mg phosphate,
-oxalate, -sulphate, -oxide, -carbonate or -hydroxide having particle size of
0.1-50 microns.

(C) is pref. methylene diamine, diethylene triamine, diethylaminopropylamine,
triethylene tetramine, mphenylene diamine, 4,4'-methylene dianiline or
diaminidiphenyl sulphone, 3,9-bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxa-spiro
(5,5')undecene, xylylene diamine, menthane diamine or N-aminoethyl piperazine,
2-ethyl-4-methylimidazole, 2-methylimidazole or polyamide resin derived from
edible oil unsatd. fatty acid dimer or trimer or adduct of such amine with
monoepoxy cpd.

ADVANTAGE - Compsn. provides sufficient adhesion of polyolefin to metal pipe or
sheet and improved resistance to hot saline water and anodic peeling.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: ADHESIVE LAMINATE POLYOLEFIN METAL SHEET COMPRISE POLYEPOXIDE
RESIN MAGNESIUM COMPOUND AMINE HARDEN

DERWENT-CLASS: A17 A21 A81 E19 E33 G03 P73

CPI-CODES: A04-G01D; A05-A01E3; A11-C01D; A12-A05C; E05-B01; E07-A04;
E07-D09B; E07-D11; E10-A10B; E10-B01A4; E10-B01D; E10-B01E;
E31-K05C; E34-B; G03-B02E2; G03-B03;

CHEMICAL-CODES:

amine value
317-337

PAT-NO: JP357159866A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57159866 A
TITLE: LAMINATING ADHESIVE BETWEEN POLYOLEFIN AND METAL
PUBN-DATE: October 2, 1982

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
KOSUGE, NORIO
HONJO, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
KAWASAKI STEEL CORP N/A

APPL-NO: JP56045294
APPL-DATE: March 27, 1981

INT-CL (IPC): C09J003/16, B32B007/12 , B32B015/08

US-CL-CURRENT: 156/330

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled adhesive capable of forming a polyolefin/metal laminate having excellent resistance to salt water, particularly resistance to cathod peeling, by blending an epoxy resin, aluminum oxide powder and an amine hardener in a specified ratio.

CONSTITUTION: 100pts.wt. epoxy resin (A) such as a liquid bisphenol A type epoxy resin having an MW of $300 \sim 500$, $5 \sim 100$ pts.wt. aluminum oxide powder (B) having a particle size of $0.1 \sim 50 \mu$; and an amine hardener (C) in an amount of $0.8 \sim 1.2$ of amino active hydrogen per mol of epoxy group of component A, such as an addition reaction product of an aliph. amine with a monoepoxy compd., are blended together to produce a laminating adhesive. This adhesive is coated in a thickness of $10 \sim 100 \mu$; on the surface of a metal, and cured by heating to form a resin film having a network structure. A modified polyolefin is welded onto the resin film by heating to form a polyolefin/metal laminate.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-258277

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 J 3/16
B 32 B 15/08
C 08 G 59/50

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7102-4J
2121-4F
6958-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐塩水性にすぐれたポリオレフィンと金属の積層用接着剤

⑯ 特 願 昭59-113787

⑰ 出 願 昭59(1984)6月5日

⑱ 発 明 者 向 原 文 典 千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 耐塩水性にすぐれたポリオレフィンと金属の積層用接着剤

2. 特許請求の範囲

- 1 100重量部のエポキシ樹脂に対して、10～100重量部のマグネシウム化合物と、さらにエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.6～1.2になるように配合したアミン系硬化剤とを添加してなることを特徴とするポリオレフィンと金属の積層用接着剤。

3. 発明の詳細な説明

技 術 分 野

ポリオレフィン樹脂と金属を積層させる時にこれらの間に介在させる接着剤に関してこの明細書で述べる技術内容は、該積層体の耐塩水性の改善についての開発成果を提案するところにある。

背 景 技 術

近年環境衛生上から化学安定性に優れたポリエ

チレン、ポリプロピレン、ポリブテンのようなポリオレフィン系樹脂を用いた被覆が金属の被覆、特に鋼管の被覆として施されることが多い。

ここにポリオレフィン系樹脂は化学構造上無極性なので、鋼板表面のような極性の高い金属面とは直接接着しない。

この接着性を改善するために、ポリオレフィンを変性させたものを中間に介在させた被覆が行なわれている。

しかしながら、海水や食塩水等の電解質を含む溶液に浸漬すると接着強度の低下や錆の発生が起る。

従来技術とその問題点

変性ポリオレフィンと金属との間に熱硬化型接着剤を介在させる対策が特開昭52-827号、同56-148228号および特公昭56-58576号各公報にて開示されている。

しかるに従来の熱硬化型接着剤にあつては耐塩水性、特に耐温水性や耐陰極はく離性に優れた積

層体は得られないことが判明した。

発 想 の 端 緒

発明者は、耐塩水性、特に耐温水性や耐陰極はく離性に優れた積層体を目指して種々研究を重ねた結果、変性ポリオレフィンと金属との間に介在させる接着剤として、後に詳述するような組成のエポキシ樹脂組成物を使用することにより、従来のものに比して耐塩水性、特に耐温水性や耐陰極はく離性に優れたポリオレフィンと金属の積層体を製造することが可能であることを見出した。

発 明 の 目 的

上記のような知見に基づき、金属表面をポリオレフィン系樹脂で被覆した金属管、金属板を製造するに当り、必要な接着強度を十分に備えることは勿論のこと、耐塩水性、特に耐温水性や耐陰極はく離性を向上させることのできるポリオレフィンと金属の積層用接着剤を提供することがこの発明の目的である。

酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。変性オレフィン中のこのような変性剤の量は0.01～8重量%が好ましい。

この明細書でマグネシウム化合物というのは、りん酸マグネシウム、しゅう酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムおよび水酸化マグネシウムを指し、これらのうち単独に一つの化合物を用いても又は二つ以上を組み合わせて使用してもよいが、マグネシウム化合物が100重量部のエポキシ樹脂に対して10～100重量部の範囲にあることが必要である。

この発明の接着剤は100重量部のエポキシ樹脂に対して10～100重量部のマグネシウム化合物とさらにエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるように配合されたアミン系硬化剤よりなっている。

金属とポリオレフィンの積層用接着剤において、エポキシ樹脂と硬化剤の組合せは、速硬化性、塗

発 明 の 構 成

この発明は、100重量部のエポキシ樹脂に対して、10～100重量部のマグネシウム化合物と、さらにエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるように配合したアミン系硬化剤とを添加してなることを特徴とするポリオレフィンと金属の積層用接着剤である。

ここにポリオレフィンとは、不飽和カルボン酸又はその無水物もしくはこれらの誘導体で変性した変性オレフィンであることが好ましい。

このような変性ポリオレフィンの製造に用いられるポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体およびこれらの混合物があげられる。またポリオレフィンの変性に用いる不飽和カルボン酸またはその無水物として、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン

装作業性、無溶剤型、積層した時に密着性と耐塩水性に優れることを要求される。

このような要件を満足するエポキシ樹脂としては、密着性の点からビスフェノールA系エポキシ樹脂が最も優れている。このエポキシ樹脂の分子量として800～4000程度のものが使用できる。しかしながら好ましくは分子量800～500程度の常温での液体状のエポキシ樹脂の作業時の取り扱いが容易である。

この発明の接着剤に添加されるマグネシウム化合物は、その粒径に特に制限はないが、好ましくは0.1～50 μm 程度のものを使用する。

マグネシウム化合物の混合量はエポキシ樹脂に対して10～100重量部とすることが必要で、この理由として10重量部未満では耐陰極はく離性を向上させる効果がなく、また100重量部を越えると変性ポリオレフィン-金属積層体の接着強度が低下するからである。

この発明の接着剤の成分であるアミン系硬化剤としては、メチレンジアミン、ジエチレントリア

ミン、ジエチルアミノプロピルアミン、トリエチレンテトラミンのような脂肪族アミンとこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応せしめた誘導体、メタフェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミンとこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応させた誘導体、8,9-ビス(8-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデセン、キシリレンジアミン、メンタレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン等の複素環式アミン化合物とこれらのものをモノエポキシ化合物と付加反応せしめた誘導体、8-エチル-4-メチルイミダゾール、8-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、食物油不飽和脂肪酸の2量体または8量体から誘導されたポリアミド樹脂などが利用できる。

エポキシ樹脂とアミン硬化剤の配合比はエポキシ基とアミノ活性水素のモル比が0.8～1.2になるように配合することが必要で、モル比が1.2を超えると接着剤が軟化するとともに耐塩水性が低

下し、また0.8より小さいと接着剤が硬くてもろくなり接着強度が低下する。

この発明の接着剤を用いて金属とポリオレフィンとを接着するには、金属表面の酸化皮膜を酸洗、サンドブラスト、ショットブラストなどの方法により除去した後、電気炉、高周波誘導加熱、バーナーなどの加熱手段により金属表面を加熱するが、その温度は80～200℃が好ましい。

予熱温度が低すぎるとエポキシ樹脂組成物の密着力が低下し、逆に高すぎると熱劣化を生じる。

この発明の接着剤によつて前述のポリオレフィンを被覆することのできる金属材料は板状、管状などのアルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、錫、ステンレススチール、真ちゅう、クロムおよびこれらの合金ならびにこれらをめつきた金属をあげることができる。

前述したように予め80～200℃の温度に加熱した金属表面に前記エポキシ樹脂組成物を膜厚1～100ミクロン、好ましくは10～50ミクロン程度にロールコーター、バーコーター、エアレ

スプレー、刷毛塗り、しごき塗りなどの塗布方法によつて均一な膜厚になるように塗布してエポキシ樹脂組成物を硬化させる。

その後ただちに変性ポリオレフィンをその融点以上の温度で融着する。

変性ポリオレフィンの融着方法として、流動浸漬法、静電粉体のような粉末状のポリオレフィンを用いる方法、シート状の変性ポリオレフィンを融着する方法、変性ポリオレフィンを押出被覆する方法などがある。

いずれの方法を用いるにしても、変性ポリオレフィンを融点以上に加熱することが重要であり、変性ポリオレフィンの温度を融点以下でこの発明の接着剤を塗布硬化させた金属材上に熱圧着しても十分な接着強度は得られない。

以上説明したようにこの発明の接着剤を用いれば、ポリオレフィンと金属を強固に接着できることは勿論、以下に示す実施例からわかるように耐塩水性、特に耐温水性、耐陰極はく離性に優れたポリオレフィンと金属の積層体を得ることができ

る。

以下この発明を実施例につき説明する。

〔実施例 1〕

厚さ8.2 mmの普通鋼板(8841)を40メッシュのアルミナでサンドブラスト処理し、160℃に設定した電気炉中で15分加熱した。その後、ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エポキシ当量184～194)を100重量部に対して、50重量部のりん酸マグネシウム($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)とアミン系硬化剤(アミン価817～887)50重量部より成るこの発明の接着剤をバーコーターを用いて膜厚が80ミクロンになるように加熱した鋼板に塗布し、160℃の電気炉中で10分間硬化させた。

その後ただちに塗布した接着剤上に厚さ480ミクロンの変性ポリエチレンとさらにこの上に厚さ2 mmの高密度ポリエチレンを置き、ホットプレスを用いて160℃で10分間加熱圧着した。加熱圧着後は室温放冷し積層体を得た。

〔実施例 2〕

添加物として、50重量部のシュウ酸マグネシウム ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

〔実施例 3〕

添加物として、50重量部の硫酸マグネシウム ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

〔実施例 4〕

添加物として、50重量部の炭酸マグネシウム (MgCO_3) を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

〔実施例 5〕

添加剤として、50重量部の酸化マグネシウム (MgO) を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

〔実施例 6〕

添加物として、50重量部の水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

〔比較例 1〕

添加物を全く使用していない接着剤を用いた以外は実施例1と全く同じ条件で積層体を得た。

このようにして得られた積層体を第1図に示すような陰極はく離試験装置を用いて耐陰極はく離性を評価し、積層体の接着強度および耐温水性の結果とともにまとめて表1に示す。

表1 ポリオレフィン樹脂の耐塩水性

	添 加 物 (50重量部)	* (1) 90° 剥離試験	* (2) 陰極剥離試験	* (3) 温水浸漬試験
実施例1	リン酸マグネシウム	18.8 kg/cm	8.5 mm	剥離なし 14.5 kg/cm
実施例2	シュウ酸マグネシウム	16.5 kg/cm	5.5 mm	剥離なし 16.7 kg/cm
実施例3	硫酸マグネシウム	18.5 kg/cm	8.2 mm	剥離なし 8.5 kg/cm
実施例4	炭酸マグネシウム	19.1 kg/cm	4.5 mm	剥離なし 15.1 kg/cm
実施例5	酸化マグネシウム	17.2 kg/cm	6.0 mm	剥離なし 15.5 kg/cm
実施例6	水酸化マグネシウム	19.8 kg/cm	5.8 mm	剥離なし 18.8 kg/cm
比較例1	なし	17.0 kg/cm	9.0 mm	4~8 mm 1~2 kg/cm

* (1): 28℃、1 cm/minの剥離速度での被覆の90°剥離強度

* (2): 5 mmφ穴、-1.5 Vカソード分極28℃、8% KCl、80日での陰極剥離試験後の被覆の剥離進行距離

* (3): 80℃、8% NaCl溶液80日浸漬後の被覆剥離強度および接着部の90°剥離強度

なお、第1図において1は白金電極、2は8%食塩水、3は5 mmφの孔、4は蓋、5はアクリル製円筒体、6はシール剤、7はポリエチレン層、8は銅板、9は定電圧発生源である。

発 明 の 効 果

表1から明らかなようにこの発明による接着剤を用いれば、耐温水性、耐陰極はく離性は従来の接着剤に比して大幅な改善がなされており、この発明の接着剤の効果が大きいことが容易に理解される。

4 図面の簡単な説明

第1図は、陰極はく離試験装置の断面図である。

- | | |
|------------|---------|
| 1…白金電極 | 2…8%食塩水 |
| 3…5 mmφ孔 | 4…蓋 |
| 5…アクリル製円筒体 | 6…シール剤 |
| 7…ポリエチレン層 | 8…銅板 |
| 9…定電圧発生源。 | |

第 1 図

